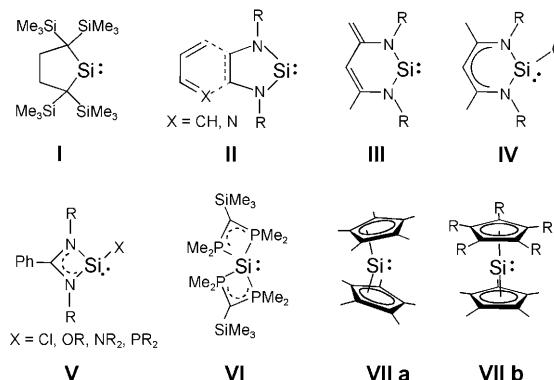


[2,6-(Trip)₂H₃C₆](Cp^{*})Si, eine stabile monomere Arylsilicium(II)-Verbindung**

Peter Jutzi,* Kinga Leszczyńska, Beate Neumann, Wolfgang W. Schoeller und Hans-Georg Stammmer

Professor Otto J. Scherer zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Synthese von neutralen, monomeren Silicium(II)-Verbindungen, die bei Normaldruck und -temperatur stabil sind, hat in den letzten zwanzig Jahren großes Interesse auf sich gezogen, aber nur wenige Verbindungsklassen sind bisher beschrieben worden (siehe Schema 1), und nur in drei dieser



Schema 1. Silylene und monomere Silicium(II)-Verbindungen.

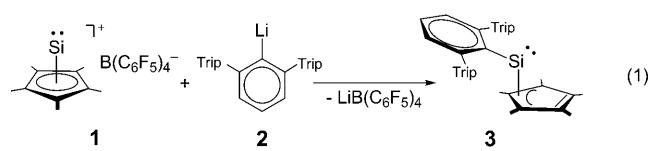
Klassen liegen zweifach koordinierte Siliciumatome vor (**I**–**III**), d.h., nur diese Verbindungen sind Silylene im eigentlichen Sinn. Alle anderen enthalten höher koordinierte Siliciumatome (**IV**–**VII**) und sollten besser als monomere Silicium(II)-Verbindungen beschrieben werden. In fünf Klassen sind die Substituenten über Heteroatome an das Siliciumatom gebunden: über Stickstoff in **II**,^[1,2] **III**,^[3] **IV**^[4] und **V**,^[5] über Chlor in **V**,^[5] über Sauerstoff in **IV**^[4] und **V**^[6] und über Phosphor in **V**^[6] und **VI**^[7]. Organosiliciumverbindungen im eigentlichen Sinn, d.h. Verbindungen mit C-Si-Bindungen, sind nur die Verbindungen der Klassen **I** und **VII**: Eine cy-

clische Alkylgruppe charakterisiert das Silylen **I**,^[8] und π -gebundene Cyclopentadienylliganden liegen in den höher koordinierten sandwichartigen Silicium(II)-Verbindungen **VIIa** und **VIIb**^[9,10] vor.

Stabile Verbindungen mit Aryl(Ar)-Substituenten (Ar₂Si oder ArSiR) sind bis heute unbekannt. Weniger gut abgeschirmte Diarylsilylene wie Mes₂Si (Mes = Mesityl)^[11] oder sogar Trip₂Si (Trip = 2,4,6-iPr₃C₆H₂)^[12] sind nur bis 77 K stabil und durch Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert worden; sie sind reaktive Intermediate in den klassischen Strategien zur Synthese stabiler Disilene.^[13] Das besser abgeschirmte Aryl(alkyl)silylen Trip(1,2,3-tri-*tert*-butylcyclopropenyl)Si ist in Lösung bis 200 K stabil, konnte aber nicht isoliert werden.^[14] Das noch besser kinetisch stabilisierte Diarylsilylen Tb(Mes)Si (Tb = 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl) konnte durch thermische Dissoziation bei ungefähr 70 °C in Lösung erzeugt, aber ebenfalls nicht isoliert werden.^[15]

Die Synthese der salzartigen Verbindung Me₅C₅Si⁺B(C₆F₅)₄⁻ (**1**),^[16] die das Pentamethylcyclopentadienylsilicium(II)-Kation (Cp^{*}Si⁺) enthält, eröffnete einen neuen Zugang zur Klasse der niederwertigen Siliciumverbindungen. Neutrale Silicium(II)-Verbindungen des Typs Cp^{*}SiR sollten ganz einfach durch Addition von anionischen Nucleophilen R⁻ zugänglich sein. Das weitere Schicksal dieser Verbindungen (Oligomerisierung, oxidative Addition, Einschiebung oder unkontrollierte Zersetzung) hängt von den sterischen und elektronischen Eigenschaften des Nucleophils ab. Mit den sterisch sehr anspruchsvollen Powerschen Terphenyl-Anionen Ar^{*-_[17]} als Nucleophilen sollten stabile monomere Aryl(pentamethylcyclopentadienyl)silicium(II)-Verbindungen hergestellt werden können.

Umsetzung von **1** mit dem Lithiumsalz LiAr^{*-Et₂O (**2**; Ar^{*} = 2,6-Trip₂C₆H₃)^[18] in Hexan bei –80 °C lieferte das Salz LiB(C₆F₅)₄ und die Silicium(II)-Verbindung Me₅C₅SiAr^{*-0.5}Hexan (**3**·0.5 Hexan) [Gl. (1)], die in hoher}



Ausbeute in Form gelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle nach Abtrennen des Salzes und Einengen der Lösung isoliert werden konnte. Die Molekülstruktur von **3** ist

[*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dr. K. Leszczyńska, B. Neumann, Prof. Dr. W. W. Schoeller, Dr. H.-G. Stammmer
Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
E-Mail: peter.jutzi@uni-bielefeld.de
Prof. Dr. W. W. Schoeller
University of California at Riverside (USA)

[**] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Universität Bielefeld wird für die finanzielle Unterstützung gedankt. Wir danken Prof. M. Saito, Saitama Universität (Japan), für die Bereitstellung des Aryliodids zur Synthese von **2**. Trip = 2,4,6-iPr₃C₆H₂.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805749> zu finden.

in Abbildung 1 aus zwei Perspektiven wiedergegeben. Röntgenstrukturdaten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Hintergrundinformationen enthalten.

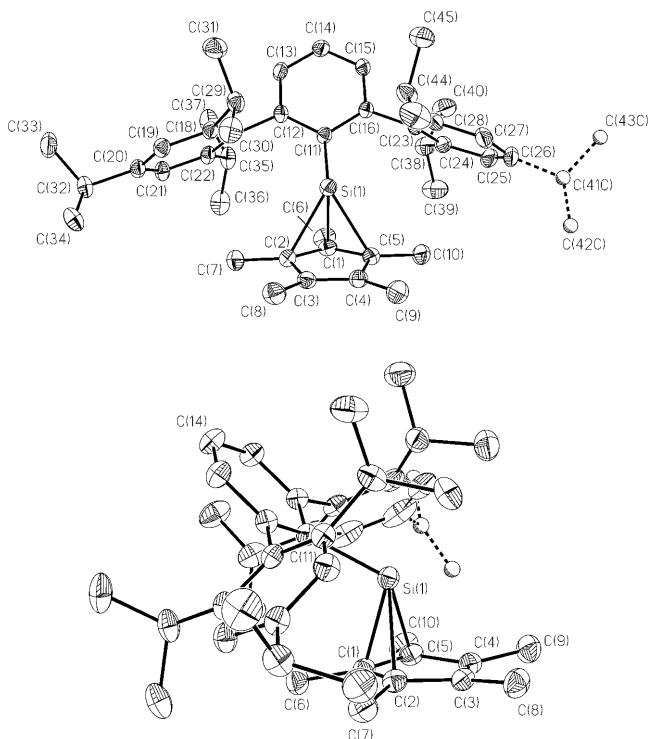


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3-0.5 Hexan** aus zwei Perspektiven; die thermischen Rotationsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; H-Atome und das Hexan-Molekül sind der Übersicht halber nicht angegeben; Fehlordnung einer Isopropylgruppe.

Bei der Verbindung handelt es sich um eine monomere Silicium(II)-Spezies mit einem η^3 -gebundenen Cp*-Liganden, einer σ -gebundenen Arylgruppe und nichtkristallographischer Spiegelsymmetrie in der zentralen Einheit. Die Geometrie am Siliciumatom kann qualitativ auf der Basis einer sp^2 -Hybridisierung beschrieben werden (Rechnungen werden weiter unten vorgestellt), wobei ein Hybridorbital das freie Elektronenpaar enthält und die restlichen in die Bindungen zu den Substituenten eingebunden sind. Diese Interpretation wird durch den beobachteten C(1)-Si(1)-C(11)-Winkel von $101.94(7)^\circ$ gestützt. Das verbleibende leere Si-p-Orbital wechselwirkt mit dem gefüllten Cp*- π -Orbital. Die resultierende η^3 -Bindung des Cp*-Liganden wird durch die Si-C-Abstände von $2.0965(19)$ [Si(1)-C(1)], $2.2678(19)$ [Si(1)-C(2)] und $2.2821(19)$ Å [Si(1)-C(5)] dokumentiert. Dieser Bindungstyp führt zu C-C-Abständen von 1.43 Å innerhalb der Allyl-Einheit und zu einem C-C-Abstand von 1.37 Å im verbleibenden Doppelbindungsfragment. Die Methylsubstituenten der Allyl-Einheit liegen nicht in der Ebene des Cp*-Rings, wie durch die Winkel C(6)-C(1)-C(3/4) (169.0°), C(7)-C(2)-C(4/5) (171.2°) und C(10)-C(5)-C(2/3) (172.8°) dokumentiert wird. Trotz der relativ starken η^3 -Bindung bleibt die Planarität des C_5 -Perimeters nahezu erhalten; dies ist ein Unterschied zur Bindungssituation in η^3 -Cp*-Übergangsmetall-Verbindungen.^[19]

Die Silicium-Aryl-Einheit in **3** ist charakterisiert durch die sterisch erzwungene Konformation des Arylsubstituenten mit der Ringebene senkrecht zur Spiegelebene und mit einer Si-C-Bindungslänge von $1.9729(18)$ Å. Arylkohlenstoff-Silicium-Abstände liegen in Silicium(IV)-Verbindungen im Bereich von 1.86 Å.^[20] Wie für eine Bindungssituation ohne π -Rückbindung erwartet, ist die Si-C-Bindung in der Silicium(II)-Verbindung **3** länger. Eine starke Verzerrung tritt am *ipso*-Kohlenstoffatom des zentralen Benzolrings auf, wie durch den Winkel von 17° zwischen den Vektoren C(14)-C(11) und C(11)-Si(1) belegt wird. Diese Abweichung wird durch den Raumspruch der Terphenylsubstituenten verursacht. Der Raumbedarf führt auch zu kurzen nichtbindenden Abständen zwischen Kohlenstoffatomen der äußeren Benzolringe und Methylgruppen des Cp*-Liganden. Die zwei Trip-Gruppen in 2,5-Position des zentralen Benzolrings sind so orientiert, dass das Siliciumatom effektiv geschützt wird; darüber hinaus verhindern sie eine Dimerisierung zum entsprechenden Disilen.

Bei einem Vergleich der Cp*-Si-Einheit von **3** mit den strukturell charakterisierten Silicium(II)-Verbindungen $Cp^*Si^+B(C_6F_5)_4$ ^{-[16]} und Cp^*_2Si ^[9] wird erwartet, dass die Cp*-Si-Bindung in **3** stärker ist als im gewinkelten Sandwich-Molekül $(\eta^3\text{-Cp}^*)(\eta^2\text{-Cp}^*)\text{Si}$, und zwar wegen der konkurrierenden $(\eta^2\text{-Cp}^*)\text{-Si}$ -Bindung in letzterem. In der Tat sprechen kleinere Si-C- und größere C-C-Abstände in der Allyl-Einheit (siehe Abbildung 2) und eine ausgeprägte Abwei-

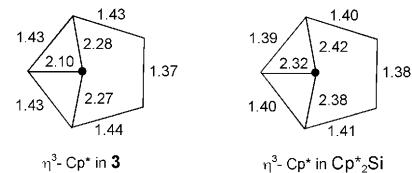


Abbildung 2. Si-C- und C-C-Bindungslängen in den $(\eta^3\text{-Cp}^*)\text{Si}$ -Einheiten von **3** und $(\eta^3\text{-Cp}^*)(\eta^2\text{-Cp}^*)\text{Si}$.

chung der allylständigen Methylgruppen von der Ebene des C_5 -Perimeters für eine stärkere Bindung in **3**. Der kleinste Si-C-Abstand in **3** [$2.0965(19)$ Å] ist sogar kleiner als jeder der Si-C-Abstände im Kation $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Si}^+$ ($2.14\text{--}2.16$ Å).

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **3-0.5 Hexan** (siehe *Experimentelles*) sind in Einklang mit den aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Daten. Sie dokumentieren mit dem Auftreten von gemittelten Resonanzsignalen für die Methylgruppen und auch für die Kohlenstoffatome des Cp*-Liganden eine fluktuierende Struktur in Lösung. Eine fluktuierende Struktur ist charakteristisch für η^1 - oder $\eta^{2,3}$ -gebundene Cp*-Liganden in der Chemie von Hauptgruppen-Elementen.^[21] Das ^{29}Si -NMR-Signal von **3** tritt bei $\delta = 51.6$ ppm auf. Damit ist der Wechsel von einer η^5 -Bindung (in $Cp^*Si^+^[16]$) zu einer fluktuierenden η^3 -Bindung (in **3**) mit einer Tieffeldverschiebung von etwa 450 ppm verknüpft.

Die Bindungsverhältnisse wurden durch DFT-Rechnungen an der Stammverbindung PhCpSi (**3a**) und an verschiedenartig substituierten Verbindungen einschließlich Verbin-

dung **3** analysiert.^[22] Der Unterschied in der (adiabatischen) Energie zwischen dem Grund- und dem Triplettzustand beträgt bei **3** 32.5 kcal mol⁻¹ (mit ZPE-Korrektur) und bei der Verbindung PhCp*Si (**3b**) 35.3 kcal mol⁻¹. Die berechnete Struktur stimmt sehr gut mit den Daten aus der Röntgenstrukturanalyse überein, einschließlich der η^3 -Koordination des Cp*-Rings, der verlängerten Si-C(11)-Bindung (2.006 Å) und der starken Abwinklung an C(11) (Si(1)-C(11)-C(14) = 159.7°). Die Populationsanalyse zeigt des Weiteren, dass in **3** die Wiberg-Bindungsordnung 0.35 für Si(1)-C(1), Si(1)-C(2) und Si(1)-C(5) und 0.06 für Si(1)-C(3) und Si(1)-C(4) beträgt. Für Si(1)-C(11) beträgt die Bindungsordnung 0.71, was für weniger als eine Einfachbindung steht. Als Ladung verbleibt für das Cp*Si-Fragment +0.469. In anderen Worten, die kationische Natur von **1** bleibt in **3** zu einem großen Teil erhalten. Eine weitere Inspektion der Populationsanalyse ergibt für die Si(1)-C(11)-Wechselwirkung das Vorliegen einer σ -Bindung (Besetzungszahl 1.931) mit ausgeprägtem p-Charakter am Silicium (Si: 14% s, 86% p; C: 30% s, 70% p).

Die Rechnungen ergaben auch, dass sich die Konformation des Phenylsubstituenten in der Stammverbindung PhCpSi (**3a**) von der in der permethylierten Verbindung PhCp*Si (**3b**) und auch von der in **3** unterscheidet und eine Rückbindung vom Phenyl- π -System in das p-Orbital am Silicium ermöglicht. Als Konsequenz ist der Si-C(Phenyl)-Abstand in **3a** kleiner und der Si-C(Cp)-Abstand größer.^[22] MOLDEN-Plots von **3a** und **3b** sind zusammen mit berechneten Bindungslängen in Abbildung 3 wiedergegeben.

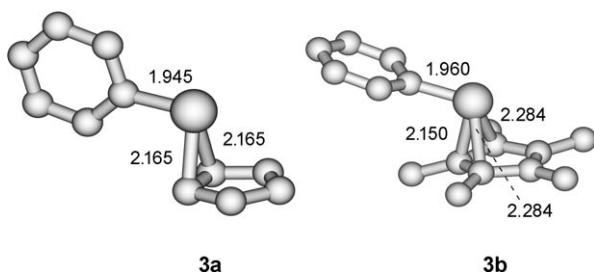


Abbildung 3. MOLDEN-Darstellung von **3a** und **3b**.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass ein sperriger σ -gebundener Terphenylsubstituent zusammen mit einem π -gebundenen Cp*-Liganden die Isolierung und vollständige Charakterisierung der ersten arylsubstituierten monomeren Silicium(II)-Verbindung ermöglichte. (π -Cp*)Si-Komplexe können aufgrund ihres Reaktionsverhaltens als „Lagerform“ für entsprechende, aber wesentlich reaktivere Spezies mit σ -Cp*-Substituenten angesehen werden. Verbindung **3** ist deshalb als die „Lagerform“ eines echten Silylens mit σ -gebundener Cp*-Gruppe zu betrachten.^[23] Ein weiteres interessantes Reaktivitätspotential von **3** ist durch den Abgangsgruppencharakter des Cp*-Liganden gegeben. Dieses Verhalten wird in der Chemie von Hauptgruppenelementen oft beobachtet.^[24]

Experimentelles

Synthese von 3-0.5 Hexan: Eine Suspension von LiAr*-Et₂O (75 mg, 0.13 mmol)^[17] (NMR-spektroskopisch rein) in Hexan (4 mL) wurde auf -78°C gekühlt und mit einer Spritze zu einer bei -78°C gebrühten Suspension von Cp*Si⁺B(C₆F₅)₄⁻ (112 mg, 0.13 mmol) in Hexan (2 mL) gegeben. Innerhalb von 2 h wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die entstandene Suspension (gelbe Lösung und farbloser Niederschlag) wurde filtriert; der Feststoff wurde mit Hexan (ca. 5 mL) extrahiert. Die vereinigten Hexan-Lösungen wurden auf etwa 1 mL eingeengt und bei -30°C zur Kristallisation abgestellt. Die Verbindung 3-0.5 Hexan wurde in Form gelber Kristalle isoliert (Ausbeute: 74 mg (81%)). Für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle wurden aus Hexan bei -30°C erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.88 (t, 3 H, CH₃(Hexan); ³J_{HH} = 6.9 Hz), 1.11 (d, 12 H, o-CH(CH₃)₂; ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.22, 1.27 (br., 2 H, CH₃CH₂CH₂(Hexan); br., 2 H, CH₃CH₂CH₂(Hexan)), 1.32 (d, 12 H, p-CH(CH₃)₂; ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.50 (d, 12 H, o-CH(CH₃)₂; ³J_{HH} = 6.8 Hz), 1.56 (s, 15 H, CH₃(Cp^{*)}), 2.89 (sept, 2 H, p-CH(CH₃)₂; ³J_{HH} = 6.8 Hz), 3.24 (br., 4 H, o-CH(CH₃)₂), 6.99 (d, 2 H, m-Ph; ³J_{HH} = 7.5 Hz), 7.07 (t, 1 H, p-C(Ph); ³J_{HH} = 7.5 Hz), 7.24 ppm (s, 4 H, m-CH(Trip)); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 10.1 (CH₃(Cp^{*)}), 14.3 (CH₃(Hexan)), 23.0, 23.1 (o-CH(CH₃)₂, CH₃CH₂CH₂(Hexan)), 24.4 (p-CH(CH₃)₂), 26.8 (o-CH(CH₃)₂), 31.8, 31.9 (o-CH(CH₃)₂, CH₃CH₂CH₂(Hexan)), 34.9 (p-CH(CH₃)₂), 120.3 (C(Cp^{*)}), 121.8 (m-CH(Trip)), 125.9 (p-C(Ph)), 130.7 (m-C(Ph)), 137.9 (ipso-C(Trip)), 143.0 (o-C(Ph)), 147.3 (o-C(Trip)), 148.8 (p-C(Trip)), 155.8 ppm (ipso-C(Ph)); ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = 51.6 ppm. C,H-Analyse für C₄₉H₇₁Si ber.: C 85.52, H 10.40; gef.: C 85.45, H 10.43%.

CCDC 716947 enthält die ergänzenden kristallographischen Daten für Verbindung **3**. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 26. November 2008
Online veröffentlicht am 26. Februar 2009

Stichwörter: π -Wechselwirkungen · Carben-Homologe · Niedervalente Verbindungen · Silicium · Silylene

- [1] a) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. Haaland, H. Belyakov, P. Verne, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692; b) B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Blaser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1931–1932; c) J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulaszi, T. Veszpremi, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 541–545.
- [2] Übersichten: a) M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 704–714; b) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 209–223.
- [3] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628–9629.
- [4] S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4237–4240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4159–4162.
- [5] C. W. So, H. W. Roesky, J. Magull, E. B. Oswald, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4052–4054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948–3950.
- [6] C. W. So, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, R. B. Oswald, M. T. Gamer, P. G. Jones, S. Blaurock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12049–12054.
- [7] H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 297–298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 295–296.
- [8] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722–9723.

- [9] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 164; P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1629–1639.
- [10] P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, B. Rummel, H. G. Stamm, *Chem. Commun.* **2006**, 3519–3521.
- [11] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343–1344.
- [12] W. Ando, M. Fujita, H. Yoshida, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3310–3311.
- [13] R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231–1241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201–1211; P. P. Gaspar, R. West in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Part 3 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, Kap. 43, S. 2463–2568; M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 275–300.
- [14] D. B. Puranik, M. J. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5951–5952.
- [15] N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10428–10429.
- [16] P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H. G. Stamm, *Science* **2004**, *305*, 849–851.
- [17] E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10047–10064.
- [18] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958–964.
- [19] Zum Beispiel in $[(C_5H_5)_2W(CO)_2]$: G. Huttner, H. H. Brintzinger, L. G. Bell, P. Friedrich, V. Bejenke, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 329–333.
- [20] J. Y. Corey in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Part 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, Kap. 1, S. 1–56.
- [21] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990.
- [22] Alle Rechenergebnisse wurden durch vollständige Strukturoptimierung auf dem RI-BP86-Niveau mit dem Triple-zeta-(TZVP)-AO-Basisatz erhalten. Alle Strukturen wurden durch Schwingungsanalyse als Energieminima identifiziert. Details und Literaturverweise sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [23] Zum Vergleich: Die Verbindungen $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Si}^+$ und $(\eta^2\text{-Cp}^*)(\eta^3\text{-Cp}^*)\text{Si}$ sind die Lagerform für das $(\eta^1\text{-Cp}^*)\text{Si}^{-[16]}$ bzw. $(\eta^1\text{-Cp}^*)\text{Si}$ -Fragment.^[21]
- [24] P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2237–2244.